

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-227301

(43)Date of publication of application : 08.10.1991

(51)Int.Cl.

C08F 2/32  
C08F 20/06  
C08F 20/56

(21)Application number : 02-022774

(71)Applicant : SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.01.1990

(72)Inventor : NAKAMURA MORIO  
YAMAMOTO TAKUSHI  
TANAKA HITOSHI  
OZAWA HITOSHI  
SHIMADA YASUHIRO

## (54) PRODUCTION OF WATER ABSORBING RESIN

## (57)Abstract:

PURPOSE: To inexpensively obtain the title resin useful as a water absorbing resin, etc., in excellent productivity by subjecting an aqueous solution of a water-soluble monomer to reversed phase suspension polymerization in the presence of a crosslinking agent, cooling the polymerization solution to precipitate a surfactant, etc., adding a water-soluble monomer containing a crosslinking agent to the polymerization solution, polymerizing and repeating these operations.

CONSTITUTION: An aqueous solution of a water-soluble ethylenic unsaturated monomer is subjected to first reversed-phase suspension polymerization in the presence of a surfactant and/or polymer protective colloid in a petroleum-based polymer solvent optionally in the presence of a crosslinking agent, the polymerization solution is cooled to precipitate the surfactant and/or polymer protective colloid, then an aqueous solution of a water-soluble ethylenic unsaturated monomer containing a radical polymerization initiator and optionally a crosslinking agent is added to the first polymerization reaction system, further subjected to reversed-phase suspension polymerization reaction and these operations are repeated more than once to give the objective water absorbing resin.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-227301

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 2/32  
20/06  
20/58

識別記号

MCC  
MLN

庁内整理番号

7107-4 J  
7242-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)10月8日

審査請求 未請求 請求項の数 16 (全10頁)

⑮ 発明の名称 吸水性樹脂の製造方法

⑯ 特 願 平2-22774

⑰ 出 願 平2(1990)1月31日

⑱ 発 明 者	中 村 守 男	兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地	住友精化株式会社内
⑱ 発 明 者	山 本 琢 司	兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地	住友精化株式会社内
⑱ 発 明 者	田 中 均	兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地	住友精化株式会社内
⑱ 発 明 者	小 澤 仁	兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地	住友精化株式会社内
⑱ 発 明 者	島 田 康 博	兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地	住友精化株式会社内
⑲ 出 願 人	住友精化株式会社	兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1	
⑳ 代 理 人	弁理士 青山 葆	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

吸水性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、界面活性剤および／または高分子保護コロイドの存在下に石油系炭化水素溶液中で、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、要すれば、架橋剤の存在下、ラジカル重合開始剤を用いて1段目の逆相懸濁重合反応に付した後、冷却して界面活性剤および／または高分子保護コロイドを析出させ、ついで、ラジカル重合開始剤および、要すれば、架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を1段目の重合反応系に添加し、さらに逆相懸濁重合反応を行なう操作を1回以上繰り返すことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

(2) 逆相懸濁重合反応を2段で行ない、2段目の重合に際し、該ラジカル重合開始剤および、要すれば、架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和単

量体水溶液を1段目の単量体水溶液の50～

300重量%の割合で1段目の重合反応系に添加する請求項第(1)項記載の製造方法。

(3) 2段目以降に用いる単量体成分が、1段目に用いる単量体成分と同種あるいは異種である水溶性エチレン性不飽和単量体から選ばれた単量体成分である請求項第(1)項記載の製造方法。

(4) 水溶性エチレン性不飽和単量体が、アクリル酸、メタアクリル酸またはそのアルカリ塩である請求項第(1)項記載の製造方法。

(5) 水溶性エチレン性不飽和単量体が、アクリルアミド、メタアクリルアミドまたはN,N-ジメチルアクリルアミドである請求項第(1)項記載の製造方法。

(6) 界面活性剤が非イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤とアニオン界面活性剤の併用である請求項第(1)項記載の製造方法。

(7) 界面活性剤がソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルおよびソルビトール脂肪酸エステルから選

## 特開平3-227301(2)

ばれた1種または2種以上である請求項第(8)項記載の製造方法。

(8)高分子保護コロイドが、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマーから選ばれた1種または2種以上である請求項第(1)項記載の製造方法。

(9)石油系炭化水素溶媒がn-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンの中から選ばれた1種または2種以上である請求項第(1)項記載の製造方法。

(10)各段に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液が25重量%以上の単量体濃度である請求項第(1)項記載の製造方法。

(11)石油系炭化水素溶媒がn-ヘプタンである請求項第(9)項記載の製造方法。

(12)ラジカル重合開始剤が過硫酸カリウムである請求項第(1)項記載の製造方法。

### 【従来の技術】

吸水性樹脂は近年、生理用品、おむつなどの衛生関係、保水剤、土壌改良剤として農園空関係あるいは止水剤、結露防止剤として工業用関係に使われており種々の用途に有用である。これらの中でも特に生理用品、おむつなどの衛生関係で吸水性樹脂がさかんに使用されるようになった。

この種の吸水性樹脂は、いずれも極度に架橋された高分子であり、その例としては、澱粉-アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物(特公昭49-43395号)、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物(特開昭51-125488号)、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物(特開昭52-14689号)、ポリアクリル酸部分中和物(特開昭62-172006号、特開昭57-158209号、特開昭57-21405号)等が知られている。

【発明が解決しようとする課題】

通常、吸水性樹脂に望まれるその特性としては、高い吸水量、優れた吸水速度、吸水後の高いゲル

(13)架橋剤がエチレングリコールジグリシジルエーテルまたはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルである請求項第(1)項記載の製造方法。

(14)架橋剤がエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレートまたはポリエチレングリコールジメタアクリレートである請求項第(1)項記載の製造方法。

(15)架橋剤がN,N'-メチレンビスアクリルアミドである請求項第(1)項記載の製造方法。

(16)逆相懸濁重合反応を3段以上で行なう請求項第(1)項記載の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 【産業上の利用分野】

本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、特に、衛生材分野での吸水剤として好適な性能を有し、安価で生産性の優れた吸水性樹脂の製造方法に関する。

強度、用途に適した形状および使用される素材とのなじみ性等が挙げられる。特に、衛生材用途の吸水性樹脂に望まれる特性としては高い吸水量、優れた吸水速度、吸水後の高いゲル強度、大きい粒径、少ない微粉、シャープな粒径分布、パルプとの結着性、吸収した物質の外部への逆戻りの少ないこと、吸収した物質の吸水材内部への拡散性に優れること等が挙げられ、これらの物性および安全性、低価格を満足してはじめて良い吸水材料といえることができる。かくして、吸水性樹脂は、従来、主として水溶性エチレン性不飽和単量体を水溶液重合や逆相懸濁重合させて製造されている。このうち、逆相懸濁重合法での吸水性樹脂の製造には以下の欠点がある。

第1に、水溶性エチレン性不飽和単量体の逆相懸濁重合法で得られる吸水性樹脂は、水溶液重合法で製造した後、粉碎して得られる吸水性樹脂に比べて一般にシャープな粒径分布で球状粉体得られるが、大きい粒径の吸水性樹脂が得られない。第2に、界面活性剤および/または高分子保護コ

ロイドを使用するため、それらが製品の表面付近に残存し、界面活性剤および／または高分子保護コロイドの撥水性により、水に対する初期の濡れ性が悪い。このような現象を緩和し、水に対する初期の濡れ性を改良する手段として逆相懸濁重合法で得られたスラリーを濾過した後、乾燥して界面活性剤および／または高分子保護コロイドを除去した製品を得る方法が考えられる。しかし、この方法では水に対する初期の濡れ性は改良されるものの、濾液の精製に費用がかかり安価な製造方法とはいえない。第3に、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合は短時間で発熱するために逆相懸濁重合法においても発熱のため溶媒中の単量体量の増加には制限があり、溶媒を少なくし、単量体量を増加させて生産性を上げるには限界がある。第4に、逆相懸濁重合法において界面活性剤および／または高分子保護コロイドは、安定した重合を行なうためには懸濁化に最低限必要な量を使用しなければならず、それ以下には低減することができない。

に逆相懸濁重合反応を行なう操作を1回以上繰り返すことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法を提供するものである。

かくして、本発明の製造方法は逆相懸濁重合反応を2段以上の多段に行なうものであるが、通常、2段の重合反応で所期の目的が達成されるので、以下、主として2段の反応を行なう場合について説明する。

すなわち、本発明の方法において、2段の反応を行なうには、界面活性剤および／または高分子保護コロイドの存在下に石油系炭化水素溶媒中で、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、必要により架橋剤の存在下にラジカル重合開始剤を用いて重合させた後、界面活性剤および／または高分子保護コロイドが溶媒中で析出状態となるように重合後のスラリー溶液を冷却して、2段目の単量体水溶液が懸濁しない状態で実施する。ついで、2段目の単量体水溶液を添加し、1段目の重合で生成した含水ゲルに吸収させ、2段目の重合を行なう。

【課題を解決するための手段】

本発明者らは前記問題点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、逆相懸濁重合を多段に行なうことにより、優れた吸水性に加えて得られる吸水性樹脂の粒径が大きく、微粉が少なく、分布がシャープで、水に対する濡れ性は極めて良好で、生産性は大きく向上でき、界面活性剤および／または高分子保護コロイドの使用量が低減できることを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、界面活性剤および／または高分子保護コロイドの存在下に石油系炭化水素溶媒中で、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、要すれば、架橋剤の存在下、ラジカル重合開始剤を用いて1段目の逆相懸濁重合反応に付した後、冷却して界面活性剤および／または高分子保護コロイドを析出させ、ついで、ラジカル重合開始剤および、要すれば、架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を1段目の重合反応系に添加し、さら

1段目の重合後、界面活性剤および／または高分子保護コロイドが溶媒中で溶解している状態で2段目の単量体水溶液を系内に添加した場合、単量体水溶液が1段目の重合で得られた含水ゲルに吸収される前に懸濁状態となり、得られる製品の粒径は小さく、分布はブロードとなる。これに対し界面活性剤および／または高分子保護コロイドが溶媒中で析出状態下に2段目の単量体水溶液を系内に添加した場合、1段目の重合で得られた含水ゲルは界面活性剤および／または高分子保護コロイドの界面活性作用がほとんどないため粒径が大きく、全く微粉がなく、シャープな分布の吸水性樹脂が得られる。また、単量体水溶液が1段目の重合で得られた含水ゲルに吸収される際に界面活性剤および／または高分子保護コロイドが2段目の単量体水溶液に包み込まれるためか、得られる吸水性樹脂は水に対する濡れ性が飛躍的に改善される。

用いる水溶性エチレン性不飽和単量体は通常用いられるものいづれでもよく、例えば、(メタ)ア

クリル酸、2-(メタ)アクリルアミド-2メチルプロパンスルホン酸および/またはそのアルカリ塩、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミドなどの非イオン性単量体、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物等を用いることができ、これらの群から選ばれる1種または2種以上を用いることができる(本明細書においては「アクリル」および「メタアクリル」を合わせて「(メタ)アクリル」を表示する)。好ましくは、アクリル酸、メタアクリル酸またはそのアルカリ塩、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドである。また2段目以降に用いる単量体成分が、1段目に用いる単量体成分と同種あるいは異種の単量体成分を用いてもよい。また、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液中の単量体濃度は一

／または高分子保護コロイドと併用して使用することもできる。

これらの界面活性剤および/または高分子保護コロイドの使用量は1段目の単量体水溶液に対して0.1～5重量%、好ましくは0.2～3重量%である。

用いる石油系炭化水素溶媒は、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素または芳香族炭化水素であり、脂肪族炭化水素としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、リグロイン等が、脂環族炭化水素としては、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等が、芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等が好適である。特に、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレンは工業的に品質が一定しているうえ入手容易であり、かつ安価な為により用いることができる。

1段目および2段目以降に必要に応じて用いることができる架橋剤は、重合性不飽和基および/

般に25重量%～飽和濃度とするのが望ましい。

用いる界面活性剤および高分子保護コロイドは1段目の重合において逆相懸濁重合できる界面活性剤および高分子保護コロイドであればよく、両者を併用してもよく、界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シロキサン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等の非イオン界面活性剤が使用でき、また高分子保護コロイドとしては、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、酸化ポリエチレン、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化EPDM(エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー)等が使用できる。さらに、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩などのアニオン界面活性剤を非イオン界面活性剤および

または反応性官能基を2個以上有する架橋剤であり、重合性不飽和基を2個以上有する架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類のジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類、前記ポリオール類とマレイン酸、フマル酸などの不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類、N,N'-メチレンビスアクリルアミドなどのビスアクリルアミド類、ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類、アリル化デンブロン、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N,N',N''-トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

これらの中でエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ジアリルフタレート、 $N,N',N''$ -トリアルキルイソシアヌレート、 $N,N'$ -メチレンビスアクリルアミド等が通常使用される。

反応性官能基を2個以上有する架橋剤は、例えば、ジグリシジルエーテル化合物、ハロエポキシ化合物、イソシアネート化合物等であり、これらの中では特にジグリシジルエーテル化合物が適している。ジグリシジルエーテル化合物の具体例としては、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等があり、中でもエチレングリコールジグリシジルエーテルが最も好適な結果を与える(本

合開始剤の使用量は、単量体に対して0.005～1.0モル%の範囲が適当であり、0.005モル%より少ないと重合反応に多大な時間を要し、1.0モル%を超える急激な重合反応が起こり危険である。

重合温度は、使用する重合開始剤によって異なるが、通常20～110℃、好ましくは40～80℃の範囲が適当である。110℃より高い温度で重合を行なうと、重合熱を除去することが難しく、円滑に重合反応を行なうことができない。20℃より低い温度で重合を行なうと、重合速度が低下し、重合時間が長くなり、経済的に好ましくない。

本発明の製造方法の1つの特徴である1段目の重合終了後の界面活性剤および/または高分子保護コロイドの析出は、反応系の冷却により行なわれる。冷却温度は使用する界面活性剤や高分子保護コロイドおよび溶媒の種類によって異なり、例えばヘキサグリセリルモノベヘニレートとn-ヘプタンの場合の温度は38～40℃であり、ヘキ

明細書においては「エチレングリコール」等と「ポリエチレングリコール」等を含わせて「(ポリ)エチレングリコール」等と表示する)。その他ハロエポキシ化合物としてはエピクロロヒドリン、エピクロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等が、イソシアネート化合物としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等があり、いずれも本発明で使用できる。架橋剤は一般に単量体に対して0.001～5重量%である。

用いるラジカル重合開始剤としては、一般に使用される水溶性ラジカル重合開始剤である過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等が適し、これらは亜硫酸塩等と併用してレッドックス系開始剤として用いることも可能である。しかし油溶性ラジカル重合開始剤を用いるときには一般に生成する重合体は水溶性になるので架橋剤の存在下で使用しなければならない。その場合、油溶性開始剤である過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等が適している。ラジカル重

合開始剤の使用量は、単量体に対して0.005～1.0モル%の範囲が適当であり、0.005モル%より少ないと重合反応に多大な時間を要し、1.0モル%を超える急激な重合反応が起こり危険である。

1段目の重合で得られた含水ゲルに吸収させる2段目以降に用いるラジカル重合開始剤および必要により架橋剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の添加量は、1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に対して50～300重量%とするのが好適である。

2段目および多段目の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の添加量が50重量%以下では、本発明の所望の種々の効果が発現しにくい。また、300重量%以上では2段目および多段目の吸収時に単量体水溶液が吸収されずに、重合の際に塊状化し、あるいはきわめて大きい粗粒が生成するため好適でない。

#### [実施例]

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが本発明はこれらの実施例にのみ限定されるもので

特開平3-227301 (8)

はない。

各実施例において、吸水性樹脂の物性値は以下に示す方法により測定した。

(1) 吸水量

吸水性樹脂1gを200mlの0.9%食塩水に分散し、充分膨潤させ、ついで、200メッシュの金網で濾過した。得られた膨潤樹脂重量を測定し吸水量とした。

(2) 吸水速度(水濡れ性)

シャーレに吸水性樹脂5gを約3.5cmφに広げ、0.9%食塩水2ccをピペットで滴下し、完全に吸水するまでの時間を測定し、水濡れ性とした。

(3) バルブとの粘着性(吸収材料として使用時の恒体バルブとの一体性の評価)

シャーレに11cmφの濾紙を置き、水2ccを吸収させた後、吸水性樹脂2gを均一に散布する。このシャーレを60℃で1時間乾燥し、濾紙に粘着した吸水性樹脂量を求め粘着性とした。

(4) 逆戻り、拡散の測定

100g/m<sup>2</sup>の秤量を有する40cm×14cmの

したのち30℃まで冷却した。別に500mlの三角フラスコ中に80重量%のアクリル酸水溶液92gを取り、外部より水冷しつつ、20.1重量%の水酸化ナトリウム水溶液152.6gを滴下して75モル%の中和を行なったのち、過硫酸カリウム0.11gを加えて溶解した。このアクリル酸部分中和塩水溶液を四つ口フラスコに加えて分散させ、系内を窒素で充分に置換した後、昇温を行ない、浴温を70℃に保持して1段目の重合反応を行なった。その重合スラリー液を20℃に冷却し、前記と同様に調製した同量のアクリル酸部分中和塩水溶液を系内に滴下し、30分間吸収させると同時に系内を窒素で充分に置換した後、昇温を行ない、浴温を70℃に保持して2段目の重合反応を行なった。水およびn-ヘプタンを蒸留で除去、乾燥することによって微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂192.0gを得た。

実施例2

1段目および2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液に阻凝剤としてエチレンジ

大きさに裁断したバルブシートの上に5gの吸水性樹脂を均一に散布したのち、前記と同じバルブシートを重ね合わせる。次いでバルブ面全体に2kg/cm<sup>2</sup>の加重を加えてプレスし、吸収体を作成する。

作成した吸収体の中心付近に1.6%食塩水150mlを1分間かけて注ぎ、10分間放置する。その後10cm×10cmに裁断した濾紙(東洋濾紙No.2)20枚を中心付近に置き、その上から3.5kgのおもり(底面積10cm×10cm)を載せ3分間加重する。濾紙に吸収した液量を測ることにより逆戻り液量を求めた。

また、食塩水の拡がりやを測り拡散長を求めた。

実施例1

攪拌機、遠流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管を付した1ℓの四つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン550mlをとり、HLB13.1のヘキサグリセリルモノベニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gを添加分散し、50℃まで昇温し、界面活性剤を溶解

コールジグリシジルエーテルを、各々、18.4mg加えた以外は実施例1と同様に重合を行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂192.5gを得た。

実施例3

2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液を1段目の重合液に吸収させる際、系内の温度を25℃にした以外は実施例1と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂192.8gを得た。

実施例4

2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液の代わりに37%アクリルアミド水溶液を196.2g用いた以外は実施例2と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂173.1gを得た。

実施例5

1段目および2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液の代わりに、80重量%のアクリル酸水溶液46gと14.6重量%の水酸化ナ



### 特開平3-227301 (7)

トリウム水溶液104.8gで75モル%の中和を行なったアクリル酸部分中和塩水溶液と、30重量%のアクリルアミド水溶液120.9gを混合して単量体水溶液を調製し、それぞれ1段目および2段目の重合に用いた以外は実施例2と同様に行ない微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂172.5gを得た。

#### 実施例6

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりにHLB4.7のソルビタンモノステアレート(商品名:ノニオンSP-60R、日本油脂(株)製)2.76gを用い、さらに2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液を1段目の重合液に吸収させる際、系内の温度を15℃にした以外は実施例1と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂194.0gを得た。

#### 実施例7

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニ

を得た。

#### 実施例9

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりにHLB3.0のショ糖ジ・トリステアレート(商品名:ショガーエステルS-370、三菱化成食品(株)製)1.38gを用いた以外は実施例1と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂190.7gを得た。

#### 実施例10

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりにエチルセルロース(商品名:エチルセルロースN-22、ハーキュリーズ製)2.76gを用い、また、溶媒であるγ-ヘプタンの代わりにシクロヘキサンをを用い、さらに2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液を1段目の重合液に吸収させる際、系内の温度を10℃にした以外は実施例1と同様に行ない、

レート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりにHLB8.6のソルビタンモノラウレート(商品名:ノニオンLP-20R、日本油脂(株)製)0.97gを用い、さらに、2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液を80重量%のアクリル酸水溶液46gと20.1重量%の水酸化ナトリウム水溶液76.3gで75モル%の中和を行なったものとし、また、単量体水溶液を1段目の重合液に吸収させる際、系内の温度を10℃にした以外は実施例1と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂143.9gを得た。

#### 実施例8

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりに無水マレイン酸を付加させた炭性ポリエチレン(商品名:Hi-wax 1105A、三井石油化学工業(株)製)2.78gを用いた以外は実施例2と同様に行ない、微粉がなくシャープな粒径分布の吸水性樹脂193.4g

微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂193.2gを得た。

#### 実施例11

2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液を80重量%のアクリル酸水溶液184gと20.1重量%の水酸化ナトリウム水溶液305.2gで75モル%の中和を行なったのち過硫酸カリウム0.22gを加えて溶解した以外は、実施例9と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂287.0gを得た。

#### 実施例12

1段目および2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液に架橋剤としてポリ(ε=14)エチレングリコールジアクリレートをそれぞれ27.8g加えた以外は実施例9と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂191.3gを得た。

#### 実施例13

1段目および2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液に架橋剤としてN,N'-メチ

### 特開平3-227301 (8)

レンビスアクリルアミドをそれぞれ18.4mg加えた以外は実施例9と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂192.6gを得た。

#### 実施例14

2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液の代わりに28重量%のメタアクリルアミド水溶液310.7gを用いた以外は実施例2と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂188.5gを得た。

#### 実施例15

2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液の代わりに25重量%のN,N'-ジメチルアクリルアミド水溶液404.8gを用いた以外は実施例13と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂203.3gを得た。

#### 実施例16

1段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液の代わりに30重量%のアクリルアミド水溶液242gを用い、さらに1段目および2段目

の水酸化ナトリウム水溶液152.6gで75モル%の中和を行なった後、エチレングリコールリグリシルエーテル36.8gを加え、さらに過硫酸カリウム0.11gを加えて溶解した。このアクリル酸部分中和塩水溶液を系内で滴下し、30分間吸収させると同時に系内を窒素で充分に置換したのち昇温を行ない、浴温を70℃に保持して3段目の重合反応を行なった。水およびn-ヘプタンを蒸留で除去、乾燥することによって微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂287.5gを得た。

#### 比較例1

攪拌機、通流冷却器、滴下漏斗、窒素ガス導入管を付した1ℓの四つ口円筒型九底フラスコにn-ヘプタン550mlをとり、HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gを添加分散し、50℃まで昇温し、界面活性剤を溶解した後、30℃まで冷却した。別に500mlの三角フラスコ中に80重量%のアクリル酸水溶液92

の重合に使用するエチレングリコールリグリシルエーテルの代わりにN,N'-メチレンビスアクリルアミドをそれぞれ18.4mg加えた以外は実施例2と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂172.9gを得た。

#### 実施例17

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)0.92gおよび無水マレイン酸を付加させた炭性ポリエチレン(商品名:Hi-wax 1105A、三井石油化学工業(株)製)0.92gを併用しさらに2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液を1段目の重合液に吸収させる際、系内の温度を30℃にした以外は実施例2と同様に行ない、微粉がなく、シャープな粒径分布の吸水性樹脂192.4gを得た。

#### 実施例18

実施例1の2段目の重合反応を行なった後、その重合スラリー液を20℃に冷却した。別に80重量%のアクリル酸水溶液92gと20.1重量%

gを取り、外部より水冷しつつ、20.1重量%の水酸化ナトリウム水溶液152.6gを滴下して75モル%の中和を行なった後、過硫酸カリウム0.11gを加えて溶解した。このアクリル酸部分中和塩水溶液を四つ口フラスコに加えて分散させ、系内を窒素で充分に置換したのち昇温を行ない、浴温を70℃に保持して重合反応を行なった。水およびn-ヘプタンを蒸留で除去、乾燥することによって吸水性樹脂98.7gを得た。

#### 比較例2

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりにHLB4.7のソルビタンモノステアレート(商品名:ノニオンSP-60R、日本油脂(株)製)2.76gを用いた以外は比較例1と同様に行ない、吸水性樹脂98.2gを得た。

#### 比較例3

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂

特開平3-227301 (9)

(株)製)1.38gの代わりにHLB8.6のソルビタンモノラウレート(商品名:ノニオンLP-20R、日本油脂(株)製)0.97gを用いた以外は比較例1と同様に行ない、吸水性樹脂96.0gを得た。

比較例4

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりに無水マレイン酸を付加させた変性ポリエチレン(商品名:HI-vas1106A、三井石油化学工業(株)製)2.76gを用いた以外は比較例1と同様に行ない、吸水性樹脂98.0gを得た。

比較例5

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりにHLB3.0のシロジ・トリスチアレート(商品名:シロガーエステルS-370、三愛化成食品(株)製)1.38gを用いた以外は比較例1と同様に行ない、吸水性樹脂

97.1gを得た。

比較例6

HLB13.1のヘキサグリセリルモノベヘニレート(商品名:ノニオンGV-106、日本油脂(株)製)1.38gの代わりにエチルセルロース(商品名:エチルセルロースN-22、ハーキュリーズ製)2.76gを用い、さらにn-ヘプタンをシクロヘキサンに代えた以外は比較例1と同様に行ない、吸水性樹脂98.2gを得た。

比較例7

2段目の重合に使用するアクリル酸部分中和塩水溶液を1段目の重合液に吸収させる際、系内の温度を45℃にした以外は実施例1と同様に行ない、吸水性樹脂192.5gを得た。

実施例、比較例で得られた各吸水性樹脂の特性を第1表に示す。

第1表

実施例 比較例 No.	吸水量 (g/g)	吸水速度 (水濡れ 性)(秒)	結着性 (%)	逆戻り (g)	拡散 (cm)	平均 粒径 ( $\mu$ m)	微粉 100 $\mu$ m 以下(%)
実施例1	70	5	92	0.5	30	450	0.1
2	55	4	85	0.2	28	420	0.3
3	72	5	93	0.7	23	520	0.0
4	50	6	78	1.0	28	370	1.1
5	48	6	74	1.8	27	380	0.9
6	69	9	70	3.3	27	310	12.0
7	75	2	90	4.0	26	340	5.1
8	58	8	83	0.8	21	600	0.0
9	71	5	90	0.7	28	400	0.4
10	88	3	94	0.6	29	390	2.1
11	67	3	92	0.5	30	490	0.8
12	54	4	87	0.6	27	360	1.3
13	69	4	89	0.4	28	380	0.8
14	49	4	77	1.5	26	320	2.3
15	50	4	78	0.8	26	310	2.7
16	52	5	83	0.9	27	410	0.8
17	56	4	83	0.3	20	370	1.3
18	67	3	90	0.4	30	470	0.2
比較例1	72	25	43	4.5	25	200	13
2	70	20	35	7.4	22	95	69.3
3	75	8	68	15.9	18	250	15
4	81	35	47	3.5	23	260	14
5	73	29	38	5.0	21	190	26
6	74	12	69	4.7	24	270	7
7	70	7	71	5.1	23	195	17

【効果】

本発明の製造法によって得られた吸水性樹脂は衛生分野、土壌改良分野および工業用分野等に適用しており、とりわけ、特に衛生分野に好適である。すなわち本発明の製造法によって得られた吸水性樹脂は、粒径が大きく、微粉が少なく、粒径分布がシャープであることから、第1に、おむつ等における逆戻りの少ないこと、吸収物の拡散性が優れていること、第2に、パルプ中に吸水性樹脂を固定する際、吸水性樹脂が脱着し難く、良好な吸収体を得られ、第3に、吸水性樹脂を散布機を使って散布する際、散布ムラがなく、安定した散布量を維持し易いことが挙げられる。また、界面活性剤あるいは高分子保護コロイドが吸水性樹脂の表面層に存在している量が少ないことから、初期の吸水速度すなわち濡れ性が改善される。さらに、パルプ中に吸水性樹脂を固定する際、吸水性樹脂とパルプとの結着性が改善され脱着し難い吸収体を得られることが挙げられる。そのうえ、生産性が改善されるため、安価な吸水性樹脂が提供でき

特開平3-227301 (10)

ることが挙げられる。以上の様に本発明の製造方法によって得られた吸水性樹脂は種々の利点により、特に衛生分野において優れた性能を発揮する。

特許出願人 住友精化株式会社  
代理人 弁護士 青山 保 ほか1名